

THÈSE

présentée à

la faculté des sciences de l'Université de Bâle

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES

par

CHARLES ZUNDEL

DE MULHOUSE (ALSACE)

1. Etude sur les Produits de décomposition des
Diazoïmides aromatiques orthonitrés.
 2. Recherches sur quelques nouveaux dérivés du
Triphénylméthane.
 3. Condensation de l'acide diméthylmétamidobenzoïque
avec la formaldéhyde.
-

MULHOUSE

IMPRIMERIE J. BRINKMANN

1896

I.

Etudes sur les Produits de décomposition
des
Diazoimides aromatiques orthonitrées.

II.

Recherches sur quelques nouveaux dérivés
du
Triphénylméthane.

III.

Condensation de l'acide diméthylmétamido-
benzoïque avec la formaldéhyde.

A mon cher père.

Témoignage
de profonde reconnaissance filiale.

Le présent travail fut exécuté au laboratoire de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Mr E. NOELTING.

Qu'il me soit permis d'exprimer, à cet endroit, à mon cher maître, ma profonde reconnaissance et mes plus sincères remerciements pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté.



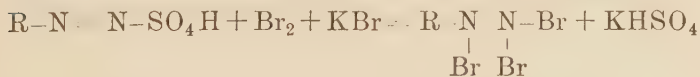
Digitized by the Internet Archive
in 2026

I.

Etudes sur les Produits de décomposition des Diazoimides aromatiques orthonitrées.

INTRODUCTION.

Les premiers travaux sur les Diazoimides aromatiques datent de fort longtemps. Cette intéressante classe de corps fut découverte par Griess¹⁾ en 1866. Il les obtint en traitant les perbromures des diazos aromatiques par l'ammoniaque, d'après la réaction :



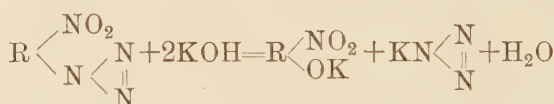
La substance mère de ces corps n'a été découverte que récemment par Curtius²⁾, c'est l'acide Azot-Hy-

¹⁾ Griess, Annalen 137, 65.

²⁾ Curtius, Berichte 23 p. 3023.

drique. Curtius démontra que l'on pouvait considérer les diazoimides comme des éthers de cet acide; ce fait fut confirmé par les travaux de Nölting et Grand-Mougin ¹⁾ et de Michel ²⁾. Ces Messieurs montrèrent que par l'introduction de groupes nitros dans le radical benzénique, le groupe $\begin{array}{c} \text{—N—N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ devient éliminable par

ébullition avec la potasse alcoolique et qu'il se forme de l'azoture alcalin et du nitro-phénolate d'après la formule:



Dans le courant de ses travaux Michel remarqua que l'orthonitrodiazobenzénimide se décomposait par cristallisation répétée de l'alcool bouillant; il obtint la même décomposition en faisant bouillir l'orthonitrodiazobenzénimide avec de l'eau. Il se dégagait de l'azote et un corps jaunâtre était entraîné par les vapeurs d'eau. Michel n'étudia pas ce corps, ce fut Kohn ³⁾ qui en reprit l'étude. D'après ses analyses et ses déterminations de poids moléculaires la formule brute de ce produit de décomposition de l'orthonitrodiazobenzénimide est $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Kohn admet que la décomposition de l'orthonitrodiazobenzénimide a lieu d'après la formule:

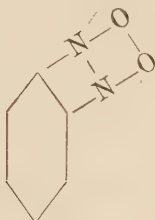


1) Nölting et Grand-Mouguin, Berichte 25 p. 3328.

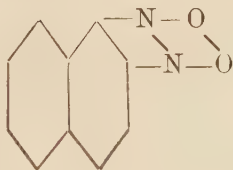
2) Michel, Thèse Bâle 1893 p. 43.

3) Kohn, Thèse Bâle 1895.

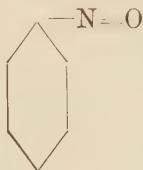
et que par transposition il se forme un orthodinitrosobenzène auquel il donne la formule:



analogue à celle qu'Ilinsky¹⁾ donne à la $\alpha_1 \beta_1$ dinitrosonaphtaline:



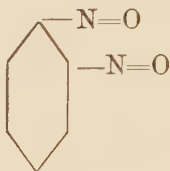
Kohn base ce rapprochement sur un fait très important trouvé par lui-même. Il prouve l'identité du produit de décomposition de α_1 nitro, β_1 naphthaline-diazoïmide avec l' $\alpha_1 \beta_1$ dinitrosonaphtaline obtenue par Ilinsky par l'oxydation de la β naphtoquinone-dioxime au moyen d'une solution de ferricyanure de potassium alcaline. Cette formule n'est pas analogue à celle que Baeyer²⁾ donne au mononitrosobenzène:



¹⁾ Ilinski, Berichte XIX, 349.

²⁾ Baeyer, Berichte VII 1639, VIII 623.

Si le dinitrosobenzène était l'analogue de celui-ci sa formule serait:



La preuve de l'exactitude d'une de ces deux formules n'étant pas encore donnée pour l'orthodinitrosobenzène nous admettrons dans ce travail, comme Kohn l'a déjà fait, une formule analogue à celle d'Ilinsky.

Kohn a obtenu par la réduction de l'orthodinitrosobenzène de l'orthophénylènediamine. Par contre l'oxydation de l'orthodinitrosobenzène ne fournit jusqu'ici aucun produit défini. Ce corps restait ou bien inattaqué ou était brulé en acide carbonique et eau.

Kohn avait aussi remarqué que les diazobenzénimides orthonitrées renfermant un groupe méthylque en ortho par rapport au groupe nitro, ne se décomposaient pas par la chaleur avec formation des dérivés dinitrosos correspondants.

Dans ce travail j'ai continué l'étude de l'orthodinitrosobenzène et j'ai examiné l'influence qu'exercent d'autres groupes introduits en ortho et en para par

rapport au groupe $\begin{array}{c} \text{—N—N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ dans les diazobenzénimides, sur leur décomposition par la chaleur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Oxydation de l'Orthodinitrosobenzène.

Après de nombreux essais infructueux, je suis arrivé à oxyder l'orthodinitrosobenzène en Orthonitrophénol. Je n'ai pas réussi à saisir l'orthodinitrosobenzène qui évidemment a dû se former primairement. L'oxydant employé fut du bioxyde de magnésium. J'ai opéré de la manière suivante :

7 g. de bioxyde de sodium finement pulvérisé furent lentement introduits dans de l'eau glacée ; il se dégage toujours un peu d'oxygène ; à cette solution furent ajoutés 22 g. de sulfate de magnésie cristallisé en solution aqueuse ; 3 g. d'orthodinitrosobenzène finement divisé furent introduits dans la bouillie de bioxyde de magnésium ; le tout fut chauffé pendant 3 jours à l'ébullition au réfrigérant à reflux. Le produit de réaction fut extrait à l'éther et l'extrait éthéré évaporé. Le résidu se composait d'une huile jaunâtre en partie soluble dans la soude caustique ; cette huile fut reprise par un faible excès de soude caustique diluée. La solution alcaline distillée à la vapeur d'eau laissa passer de faibles quantités d'orthodinitrosobenzène non attaqué. Le résidu de la distillation rendu acide, déposa une assez petite quantité de flocons jaunes qui devinrent cristallins au bout de peu de temps ; ces cristaux filtrés et cristallisés de

l'alcool fondaient à 44° et présentaient l'odeur caractéristique de l'orthonitrophénol. Ce corps se dissout un peu dans l'eau, facilement dans l'alcool et l'éther avec coloration jaune, facilement dans les alcalis caustiques avec coloration brune et est précipité sans altération de ses solutions alcalines par les acides. Ces caractères répondent à ceux de l'orthonitrophénol. L'identité fut confirmée par l'analyse.

En voici le résultat:

Calculé pour $C_6H_5O_3N$:	trouvé:
N 10,08 %	9,78 %

Prud'homme¹⁾ est arrivé à oxyder l'aniline en nitrobenzène en faisant bouillir cette dernière avec de l'eau oxygénée en présence d'oxyde de magnésium. Il semblerait que cette oxydant devrait aussi oxyder l'orthodinitrosobenzène, mais il n'en est rien, et je ne réussis pas à isoler ni d'orthodinitrobenzène ni d'orthonitrophénol.

Essais d'oxydation de $\alpha_1 \beta_1$ dinitrosonaphtaline.

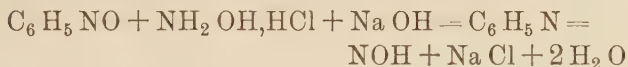
Ayant réussi à oxyder le dinitrosobenzène à l'état de nitrophénol, j'ai appliqué la même réaction à l'orthodinitrosonaphtaline. Ce corps ne put être oxydé malgré les nombreux essais que je fis dans ce sens; traité de la même manière que l'orthodinitroso-

¹⁾ Prud'homme, Bulletin soc. chim. (3). 7. 621—623.

benzène, il n'est pas du tout attaqué. Les essais d'oxydation de ce corps sont continués dans notre laboratoire.

Action de l'hydroxylamine sur l'orthodinitrosobenzène.

Bamberger¹⁾ a découvert un nouveau mode de formation très intéressant des dérivés diazoïques; il mélange des quantités moléculaires de mononitrosobenzène et de chlorhydrate d'hydroxylamine en solutions aqueuses et rend la liqueur alcaline; la réaction a lieu d'après la formule:



La présence de corps diazoïque dans la solution est prouvée par la formation de colorant avec le β naphтол alcalin.

3,5 g. d'orthodinitrosobenzène finement divisé suspendus dans l'eau furent ajoutés à une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce mélange fut rendu alcalin avec 50 cc. de soude caustique normale la température étant maintenue vers 0°; ni de suite, ni après un repos prolongé je ne parvins à démontrer la plus faible trace de corps diazoïque.

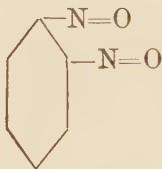
¹ Bamberger, Berichte 29, p. 102.

Essais de condensation de l'orthodinitrosobenzène avec l'aniline.

Baeyer décrit comme une des réactions caractéristiques du mononitrosobenzène la formation d'azobenzène par une courte ébullition avec de l'aniline en solution acétique.

2,7 g. d'orthodinitrosobenzène furent chauffés avec 1,2 g. d'aniline en solution dans 20 g. d'acide acétique glacial; l'ébullition fut continuée pendant 30 heures au réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction dilué avec de l'eau et distillé à la vapeur d'eau, laisse passer des traces d'aniline. Le résidu neutralisé à la soude et extrait à l'éther donne par évaporation un goudron brun, qui ne peut être ni purifié ni cristallisé.

L'insuccès de ces deux essais me semble venir à l'appui de la formule d'Ilinsky. Un véritable dérivé dinitrosé



devrait montrer des réactions analogues à celles du mononitrosobenzène.

Essai de réduction de l'orthodinitrosobenzène par l'aluminium amalgamé.

M^{rs} Wislicenus & Kaufmann¹⁾ ont décrit récemment un réducteur absolument neutre. C'est de l'aluminium recouvert d'une mince couche de mercure. J'ai travaillé d'après les données de ces chimistes de la façon suivante:

De la limaille d'aluminium fut traitée par la soude caustique assez diluée jusqu'à fort dégagement d'hydrogène; je décantai la soude et lavai plusieurs fois à l'eau. Cet aluminium fut laissé en contact avec une solution de chlorure mercurique d'une concentration de $1/2\%$ pendant 2 minutes environ. L'aluminium devenu gris par cette opération, la solution de chlorure mercurique est décantée. On lave plusieurs fois et rapidement à l'eau, puis aussi rapidement à l'alcool et à l'éther. Cet aluminium amalgamé ne peut être conservé que sous de la benzine ou du pétrole absolument sec; il est préférable de le préparer fraîchement selon ses besoins.

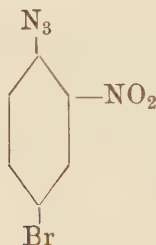
J'espérais obtenir par cette réduction une transformation d'un ou de deux groupes N—O en $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ce qui ne me réussit pas.

L'orthodinitrosobenzène traité en solution éthérée par $1/3$ de molécule d'aluminium amalgamé et la quantité théorique d'eau, fournit un mélange d'orthophénylène diamine et d'orthodinitrosobenzène non attaqué. Je ne parvins pas à isoler de produits intermédiaires.

¹⁾ Wislicenus & Kaufmann, Berichte 28. p. 1326.

L'orthodinitrosobenzène traité par $\frac{2}{3}$ de molécule d'aluminium amalgamé ne fournit que de l'orthophénylènediamine.

Préparation de la Parabrome-Orthonitrodiazobenzénimide.



Pour la préparation de ce produit je suis parti de la Parabrome-orthonitraniline; j'ai préparé cette dernière de la façon suivante:

138 g. d'orthonitraniline finement divisée furent suspendus dans l'eau. J'y introduisis en remuant continuellement à la turbine 160 g. de brome. La liqueur fut filtrée à la trompe et le précipité recristallisé de l'alcool. Il montrait le point de fusion 110° . Pour la diazotation de ce produit je me suis arrêté à la façon de procéder suivante:

2,2 g. de Parabrome-orthonitraniline furent dissous dans 15 g. d'acide sulfurique concentré. Pour cette dissolution je me servis avec succès d'un agitateur Gattermann actionné par une turbine de Raabe. La solution sulfurique fut versée goutte à goutte dans 150 g. d'eau en maintenant la température au dessous de $+10^{\circ}$; de cette façon la parabrome-orthonitraniline

se précipite en flocons jaune-orange. J'ajoutai à cette liqueur goutte à goutte une molécule de nitrite de sodium en solution aqueuse ce qui fait 5 cc. de solution 2 fois normale; pendant la diazotation la température fut maintenue entre $+5^{\circ}$ et $+10^{\circ}$. L'introduction du nitrite étant terminée on laisse reposer à température ordinaire pendant 1 ou 2 heures; de cette manière il ne se forme que très peu de diazo-amido, mais on n'arrive pas à en éviter complètement la formation. La liqueur filtrée du diazo-amido est précipitée par un excès de solution concentrée de brome dans une solution de bromure de potassium. Le per-bromure du diazo se précipite sous forme d'une poudre cristalline d'une belle couleur rouge-orange. La précipitation n'est complète que par un excès de solution de brome. Le per-bromure du diazo est un peu soluble dans l'eau; on le filtre à la trompe et on le lave avec peu d'eau. Il est ensuite introduit encore humide par petites portions dans l'ammoniaque concentrée, fortement refroidie. La transformation a lieu avec grand dégagement de chaleur. L'azoïmide formée se dépose en poudre jaune-brun plus ou moins cristalline. Cette azoïmide filtrée et séchée sur des assiettes poreuses fut recristallisée dans une ligroïne bouillant au dessous de 60° ; car le produit en question se décomposait partiellement en le cristallisant dans la benzine ou l'alcool éthylique. L'alcool méthylique m'a aussi donné de bons résultats pour la cristallisation.

L'azoïmide pure fond à 72° ; chauffée au dessus de son point de fusion elle se décompose avec dégagement de gaz; elle cristallise de la ligroïne en aiguilles jaune-paille qui sont facilement solubles

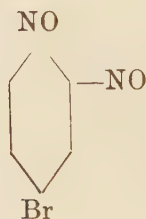
dans l'alcool éthylique et méthylique, la benzine, moins facilement dans la ligroïne, et insolubles dans l'eau.

Voici les résultats d'analyse :

- I. 0,1935 gr. de la substance donnèrent 37.60 cc. d'azote à 744 mm de pression et 13°.
 II. 0,1790 gr. donnèrent 36.7 cc. d'azote à 744 mm et 16°.

Calculé pour $C_6H_3N_4O_2Br$	trouvé
N 23,45 %	I. 22,99 % II. 23,36 %

Préparation du Parabrome-Orthodinitrosobenzène.



Pour la décomposition de la parabrome-orthonitrodiazobenzénimide j'ai travaillé d'après les données de Kohn¹⁾ pour la préparation de l'orthodinitrosobenzène.

J'ai suspendu 2 gr. d'azoïmide dans 10 cc. d'eau et j'ai chauffé à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 5 à 6 heures; une partie du corps avait sublimé dans le réfrigérant. Le produit de réaction

¹⁾ Kohn, Dissertation Bâle 1895, p. 17.

peut être purifié par distillation à la vapeur d'eau ou par cristallisation de l'alcool. Il cristallise de l'alcool en fines aiguilles jaune-clair fusibles à $65,5^{\circ}$. Par distillation à la vapeur d'eau on l'obtient en aiguilles soyeuses blanc-jaunâtre fusibles à 66° . Le parabrome-orthodinitrosobenzène est assez difficilement soluble dans l'alcool froid, très facilement dans l'alcool chaud, la benzine et l'éther, un peu moins facilement dans la ligroïne, très peu soluble dans l'eau bouillante, il passe relativement difficilement à la vapeur d'eau et n'a pas d'odeur.

Le parabrome-orthodinitrosobenzène réduit en solution acétique par la poudre de zinc, donne, en le faisant bouillir avec une solution acétique de phénanthrénequinone, par refroidissement un précipité de l'azine correspondante. Cette dernière se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge carmin.

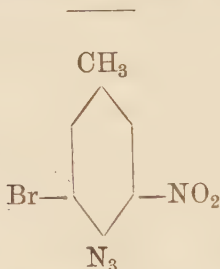
Résultats d'analyses :

- I. 0,1477 g. de substance donnèrent 0,1820 g. CO_2 et 0,0264 g. H_2O .
- II. 0,1794 g. de substance donnèrent 20,3 cc. N à 745 mm. de pression barométrique et 15° .
- III. 0,1512 g. de substance donnèrent 0,1204 g. AgBr.

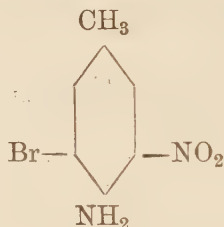
Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$: trouvé :

I.	C = 33,48 %	33,62 %
	H = 1,34 %	1,90 %
II.	N = 13,03 %	13,02 %
III.	Br = 37,20 %	36,62 %

Préparation de l'orthobrome-orthonitro-paratolyl-diazoïmide.



Pour la préparation de ce corps je suis parti de l'orthobrome-orthonitro-paratoluidine P. F. 64°.



Ce dernier corps est obtenu assez facilement de la manière suivante :

On dissout de l'orthonitro-paratoluidine dans de l'acide acétique glacial et on laisse couler dans cette solution une molécule de brome en solution acétique ; une partie du dérivé se précipite immédiatement. On verse le tout dans de l'eau froide et on filtre le précipité. Ce dernier séché et cristallisé de l'alcool donne des aiguilles rouges, fusibles à 64°.

Pour la préparation de l'azoïmide correspondante j'ai employé différentes méthodes.

1° 4,6 gr. d'orthonitro-orthobrome-paratoluidine furent dissous dans 6 molécules = 30 gr. d'acide sulfurique concentré. La solution sulfurique fut versée

goutte à goutte au moyen d'un entonnoir à robinet dans 150 g. d'eau en remuant continuellement au moyen d'une turbine et en ne laissant pas monter la température au dessus de 10° ; de cette manière la plus grande partie de l'amine est précipitée à l'état finement divisé en flocons jaune-orange. J'introduisis ensuite dans cette liqueur goutte à goutte $1\frac{1}{2}$ molécules de nitrite de sodium en solution aqueuse = 15 cc. de solution 2 fois normale, en remuant continuellement et en maintenant la température dans les mêmes limites que pour l'opération précédente. Le précipité entre peu à peu en solution, mais il reste toujours un peu de diazo-amido insoluble. On laisse ensuite la liqueur reposer pendant 2—3 heures à la température ordinaire. La liqueur filtrée est précipitée par un excès de brome dissous dans le bromure de potassium. Le perbromure du diazo se précipite à l'état de poudre cristalline rouge-orange; il faut ajouter un excès de solution de brome au diazo pour obtenir une précipitation complète; le perbromure est un peu soluble dans l'eau, mais il en est précipité par une solution concentrée de bromure de potassium. Le précipité de perbromure ainsi obtenu est filtré et lavé avec peu d'eau; j'introduis ensuite le perbromure encore humide par petites portions dans de l'ammoniaque concentrée et fortement refroidie; la transformation en azoïmide est instantanée et quantitative; ce dernier corps se précipite immédiatement en petites parcelles brunes d'apparence goudronneuse, qui deviennent cristallines en peu de temps. Le précipité séparé par filtration est séché sur des assiettes poreuses. Pour purifier l'azoïmide on ne peut la cristalliser ni de l'alcool, ni de la benzine bouillante. Je l'ai cristallisée comme la

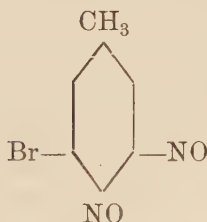
parabrome-orthonitrodiazobenzénimide d'une ligroïne bouillant au dessous de 60° . On l'obtient ainsi en aiguilles jaune clair fusibles à 37° . Le corps pur est facilement soluble dans l'alcool et la benzine, moins facilement dans la ligroïne. Chauffé au-dessus de son point de fusion il se décompose avec dégagement de gaz. L'analyse a donné les résultats suivants :

- I. 0,114 g. de substance donnèrent 22 cc. d'azote à 16° et 743,5 mm de pression barométrique.
 II. 0,2216 g. de substance donnèrent 0,1662 g. Ag Br

Calculé pour $C_7H_5N_4O_2Br$:			trouvé:
I.	N	21,78 %	22,00 %
II.	Br	31,12 %	30,77 %

2° 2,3 g. d'orthobrome-orthonitro-paratoluidine furent diazotés comme décrit ci-dessus; la solution claire du diazo fut versée dans une solution fortement diluée d'une molécule d'acide azot-hydrique. J'ai employé 14 cc. d'une solution à 3,25 % N_3H que j'ai diluée à 200 cc. Il se dégage de l'azote et l'azoïmide se précipite sous forme d'une poudre cristalline blanc-jaunâtre; le précipité filtré et séché dans le vide fond à 35° — 36° et donne à l'analyse 23,96 % N ce qui prouve qu'il est encore impur. Cristallisé de la ligroïne il donne 21,74 % azote; la théorie en demande 21,79 %.

Préparation de l'orthobrome-orthodinitroso-paratoluène.



Comme je le remarquais déjà par mes essais de cristallisation de l'orthobrome-orthonitro-paratolyl-diazoïmide, cette dernière devait subir par la chaleur une décomposition; il était probable qu'il s'agissait d'une décomposition analogue à celle des autres diazoïmides orthonitrés. Pour la décomposition j'ai opéré de la même manière que pour celles de l'orthonitro-parabromediazobenzénimide :

14 g. furent chauffés avec 50 cc. d'eau à l'ébullition avec réfrigérant à reflux jusqu'à ce qu'il n'y eut plus aucun dégagement d'azote, ce qui dure environ 5 heures. Le produit de réaction est recristallisé plusieurs fois de l'alcool, on l'obtient de cette façon en aiguilles jaune-clair fusibles à 141°; ce corps de même que les précédents est assez difficilement soluble dans l'alcool froid, très facilement dans l'alcool chaud, la benzine, l'éther etc. etc., un peu moins facilement dans la ligroïne et presque insoluble dans l'eau bouillante. Il est très difficilement entraîné par les vapeurs d'eau et est inodore.

L'orthobrome-orthodinitroso-paratoluène donne par réduction en solution acétique avec la poudre de zinc une amine qui donne par une courte ébullition avec une solution acétique de Phénanthrènequinone après

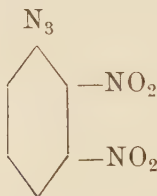
refroidissement un précipité de l'azine correspondante. Cette dernière se dissout dans l'acide sulfurique avec une belle couleur rouge carmin.

Résultats d'analyse :

- I. 0,1990 g. de substance donnèrent 0,2682 g. CO_2
et 0,0438 g. H_2O .
- II. a) 0,2373 g. de substance donnèrent 26,2 cc. N à 18°
et 759,5 mm de pression barométrique.
b) 0,2680 g. de substance donnèrent 29,7 cc. N à 18°
et 759,5 mm de pression barométrique.
- III. 0,2140 g. de substance donnèrent 0,1780 g. Ag Br.

Calculé pour :		trouvé :	
I.	C 36,67 %		36,64 %
	H 2,18 %		2,44 %
II.	N 12,22 %	a) 12,74 %	b) 12,79 %
III.	Br 34,93 %		35,19 %

Essais de préparation du 1. diazoïmide- 2. nitro- 3. nitro-benzène.



Pour mes essais je partis du 1. amido, 2. nitro, 3. nitro-benzène. Ce dernier a été préparé simultanément par Wender¹⁾ et dans notre laboratoire par G. Weiss. Ce dernier travaille de la façon suivante :

¹⁾ Gaz. Chimica Italiana. 19. 226.

10 g. d'acétyl-métanitriline sont introduits par petites portions dans 50 g. d'acide nitrique pur à 100 % (Acidum nitricum purissimum Valentiner & Schwarz) en ne laissant pas monter la température au dessus de 0°. Quand tout le dérivé acétylé est dissout on sort le produit de nitruration du mélange réfrigérant et on le laisse reposer à la température ordinaire pendant 1 heure; puis on verse le tout sur de la glace. La dinitroacétanilide se sépare en flocons blanc-jaunâtre. On filtre et on élimine l'acide nitrique par de nombreux lavages à l'eau. Le produit est un mélange de plusieurs isomères qui ne se laissent pas facilement séparer; il est plus facile de séparer les nitramines libres. Pour la saponification on dissout le produit acétylé dans de l'acide sulfurique à 50 % en chauffant au bain-marie. La liqueur est rouge-orangé. Par refroidissement il se dépose des cristaux rouge-jaunâtre. On filtre ces cristaux.

Les eaux mères donnent par dilution encore une petite quantité de produit très impur. Le mélange de nitramines ainsi obtenu est dissout dans aussi peu d'alcool que possible; la solution saturée à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux laisse déposer après peu de temps une poudre cristalline jaune-claire, le chlorhydrate du 1. amido- 2. nitro- 3. nitrobenzène. Pendant la saturation à l'acide chlorhydrique il est absolument indispensable de maintenir une basse température, car une élévation de température amène une décomposition en amidonitrophénol. Le chlorhydrate ainsi obtenu est filtré sur de la laine de verre ou sur de la mousseline de laine, et est décomposé par de l'eau. Par plusieurs cristallisations de l'alcool on obtient le 1. amido- 2. nitro- 3. nitrobenzène à l'état pur P. F. 128°.

La diazotation de ce dernier présente de très grandes difficultés; la méthode qui me donna les meilleurs résultats est la suivante:

$\frac{2}{100}$ molécule en grammes = 3,6 g. de 1. amido-, 2. nitro-, 3. nitrobenzène, furent dissout dans 30 g. d'acide sulfurique concentré. Ensuite j'ajoutai la quantité théorique de sulfate de nitrosyle et laissai reposer à basse température pendant 4 jours. En versant le produit de réaction sur de la glace il se précipitait une assez grande quantité de diazoamido, mais la liqueur donnait une forte coloration avec le sel R alcalin, ce qui prouve qu'elle contenait une assez forte quantité de diazo. Cette solution fut précipitée de la façon déjà décrite par une solution de brome dans le bromure de potassium. Le perbromure ainsi formé était jaune et d'un aspect assez goudronneux.

La décomposition de ce perbromure par l'ammoniaque fut faite comme déjà décrit. Il se dégagait de l'azote en très grandes quantités et tout entra en solution. Cette dernière avait une coloration brun foncé et donna par neutralisation un précipité jaune brun insoluble dans tous les dissolvants usuels. Ce corps était soluble dans les alcalis caustiques ainsi que dans l'ammoniaque; il était insoluble dans les acides qui le précipitaient de ses solutions alcalines. Le corps ne pouvant être purifié je ne pus en faire une analyse.

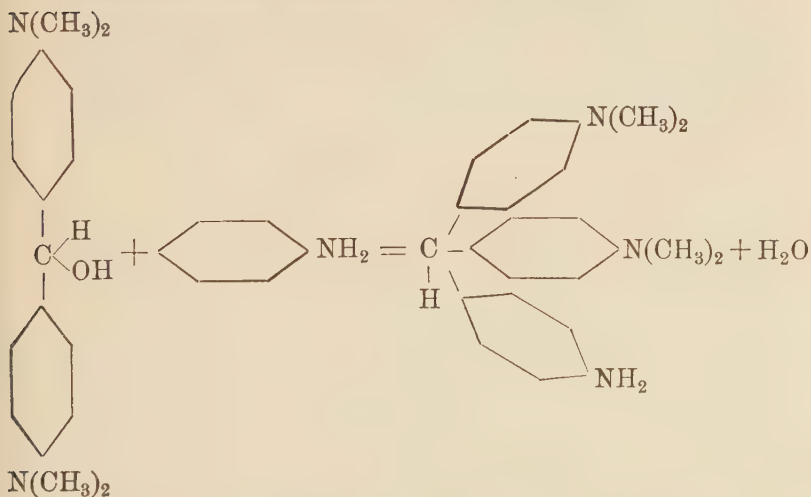
J'essayai encore de préparer cette azoïmide par l'action de l'acide azothydrique sur une solution de diazo, ainsi que par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la solution du même diazo. Ces deux essais ne donnèrent malheureusement aucun résultat.

II.

Recherches sur quelques nouveaux dérivés du Triphénylméthane.

INTRODUCTION

Une des synthèses des dérivés amidés du Triphénylméthane des plus simples est sans contredit la condensation des benzhydrols amidés avec l'aniline et ses dérivés en présence d'acide chlorhydrique dilué.



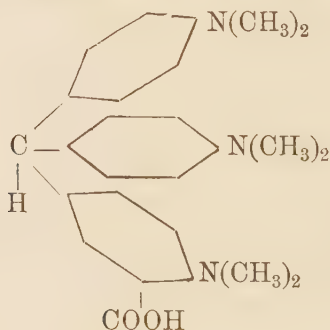
Cette réaction fut découverte par Kern¹⁾. Ce chimiste étudia la condensation du tétraméthylamidobenzhydrol avec l'aniline, l'orthotoluidine et l'*α* naphthylamine. Dans aucune de ces bases un atome d'hydrogène n'était substitué en méta ou en para.

Kern opère de la façon suivante :

Une molécule de tétraméthylamidobenzhydrol et une molécule d'amine sont dissoutes dans 3 molécules d'acide chlorhydrique très dilué. Il emploie un acide à environ 2^o/₀. Cette solution est chauffée pendant 5 à 6 heures au bain - marie. La leucobase formée est ensuite directement précipitée par la soude ou l'ammoniaque.

Mr. Nœlting et ses élèves ont étudié la condensation de l'hydrol avec des bases substituées en méta, métatoluidine, métaxylidine symétrique, et en para, paratoluidine, métaxylidine asymétrique, pseudocumidine, etc.

La condensation des amines dont un atome d'hydrogène est substitué par des radicaux acides, carboxyle et sulfo, n'avait pas été étudiée jusqu'à présent d'une manière détaillée. Seul Lauth avait condensé l'hydrol avec l'acide diméthyl-ortho-amidobenzoïque, et préparé ainsi l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthocarboxylé.



¹⁾ Brevet allemand No 2732 de la „Badische Anilin- u. Soda-Fabrik“. — Friedländer, „Die Fortschritte der Theerfabrikation.“ t. 1^{er} p. 27.

Ce dernier, par oxydation, fournit facilement le carbinol correspondant qui est une matière colorante violette teignant directement la soie et la laine. Sur coton elle se fixe sur mordant de tannin grâce à ses propriétés basiques, mais aussi sur les mordants métalliques, fer, alumine, chrome, ce qui est dû à la présence du groupe carboxyle.

Dans le présent travail j'ai étudié la condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'acide diméthylmétamidobenzoïque et son éther.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Condensation de l'acide diméthylmétamidobenzoïque avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol.

La littérature n'offre jusqu'à nos jours sur la préparation de l'acide diméthylmétamidobenzoïque qu'une seule donnée. Cette dernière date de 1873 et nous vient de Griess ¹⁾. Il l'obtient en chauffant la bétaine de l'acide métamidobenzoïque. Cette méthode étant un peu longue, j'ai préparé l'acide diméthylmétamidobenzoïque par la méthylation directe du chlorhydrate de l'acide métamidobenzoïque avec l'alcool méthylique en autoclave. J'opérais de la façon suivante :

100 g. de chlorhydrate sec et finement pulvérisé furent chauffés avec 45 cc. d'alcool méthylique exempt d'acétone au bain d'huile à 170° pendant 10 heures. La masse fut reprise par l'eau bouillante dans laquelle elle se dissout presque complètement. Cette solution fut chauffée quelque temps au bain-marie avec un excès de soude caustique pour saponifier l'éther formé. Pendant cette dernière opération il se dégage passablement de di- et de tri-méthylamine. La solution alcaline est rendue très faiblement acide par de l'acide chlorhydrique et l'on précipite ensuite l'acide diméthylmétamidobenzoïque libre par une solution concentrée d'acétate de sodium. L'acide se dépose

¹⁾ Griess, Berichte 6. 587.

peu à peu en petits cristaux qui s'attachent aux parois du vase dans lequel s'opère la précipitation. Cette dernière n'étant complète qu'au bout de quelque temps, on laisse reposer pendant 24 heures. Le précipité est filtré et recristallisé plusieurs fois de l'alcool dilué. On obtient ainsi l'acide diméthylmétamidobenzoïque en petits cristaux jaunâtre P. F. 150°. Le rendement en acide diméthylmétamidobenzoïque est d'environ 50%. Si l'on emploie moins d'alcool méthylique on évite complètement la formation de dérivé ammonium. Mais par contre on obtient de l'acide monométhylamido-benzoïque et il reste de l'acide amidobenzoïque inattaqué. Si l'on emploie plus d'alcool méthylique on obtient beaucoup plus de dérivé ammonium.

Le tétraméthyldiamidobenzhydrol que j'ai employé pour mes condensations était dû à l'obligeance de la Soc. an. des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Je l'ai purifié par recristallisation de l'éther. J'ai opéré pour cette condensation de la manière suivante:

9 g. d'acide diméthyl-amidobenzoïque furent dissous avec 15 g. de tétraméthyldiamidobenzhydrol dans 13,2 ccm. d'acide chlorhydrique à 37,9% HCl et 100 cc. d'eau. Cette solution d'une couleur vert sâle, fut chauffée pendant 6 heures au bain-marie, puis versée lentement dans de l'ammoniaque très étendue refroidie avec de la glace. Il se forme passagèrement un précipité blanc qui se redissout de nouveau. Cette solution abandonnée à elle-même laisse déposer au bout de quelque temps un fort précipité blanc. Ce précipité filtré et recristallisé de l'alcool ou de l'éther acétique donne de petits cristaux blancs faiblement violacés fusibles à 211°—212°. Ce corps est difficilement soluble dans la benzine, insoluble dans la ligroïne,

très peu soluble dans l'alcool froid ainsi que dans l'éther acétique froid, plus soluble dans ces dissolvants chauds. Il est insoluble dans la soude et potasse caustiques à froid; il s'y dissout peu à peu après une ébullition prolongée et se reprécipite de ces solutions après un repos de quelques jours.

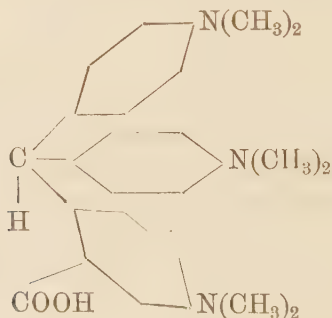
Je ne parvins pas à transformer ce corps en un colorant par oxydation. J'ai essayé le chloranile, le bioxyde de plomb, le ferricyanure de potassium, ce dernier en solution alcaline.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants:

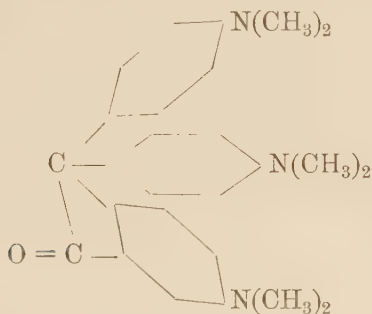
- I. 0,1912 g. de substance donnèrent 0,5260 g. CO_2 et 0,1390 g. H_2O .
 II. 0,2355 g. de substance donnèrent 22,2 cc. N à 15° & 739 mm de pression barométrique.

	Calculé pour:	trouvé:
	$\text{C}_{26} \text{H}_{31} \text{O}_2 \text{N}_3$ $\text{C}_{26} \text{H}_{29} \text{ON}_3$	
I. {	C = 74,82% = 78,19%	75,15%
	H = 7,43% = 7,29%	8,08%
II.	N = 10,07% = 10,52%	10,73%

D'après ces analyses il reviendrait au produit de condensation la formule brute $\text{C}_{26} \text{H}_{31} \text{O}_2 \text{N}_3$, ce qui donnerait pour la formule de constitution:



D'après les caractères de ce produit de condensation on aurait pu plutôt s'attendre à avoir à faire à un dérivé ayant perdu une molécule d'eau entre le carboxyle et l'hydrogène du carbone fondamental. La formule



expliquerait bien mieux les réactions de ce corps. Mais comme nous avons vu l'analyse indique la première formule.

Condensation de l'éther méthylique de l'acide diméthyl-métamidobenzoïque avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol.

Le produit de condensation de l'acide diméthyl-métamidobenzoïque ne s'oxydant pas à l'état de colorant, il était intéressant de voir s'il en serait de même avec le produit de condensation d'un éther de l'acide susdit avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol. J'ai pris pour mes essais l'éther méthylique de l'acide. Cet éther avait déjà été préparé par Griess¹⁾. Je le préparerai de la manière suivante :

¹⁾ Griess, Berichte 6, 587.

20 g. d'acide diméthylmétamidobenzoïque furent dissous dans 200 g. d'alcool méthylique pur et saturés au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique gazeux. On distille une partie de l'alcool méthylique au bain-marie et on verse le reste dans de l'eau; puis on précipite l'éther par de l'acétate de sodium. L'éther se sépare en fines gouttelettes qui se rassemblent en une huile brune. On extrait le tout à l'éther, on sèche la solution éthérée au sulfate de soude anhydre et on distille l'éther. Le résidu, une huile brune, est formé de l'éther méthylique de l'acide diméthyl-métamidobenzoïque. Ce dernier est purifié par distillation dans le vide. La condensation fut exactement faite de la même manière que la précédente. Le produit de condensation précipité par l'ammoniaque de la solution chlorhydrique, était goudronneux. Il s'oxydait rapidement à l'air. Il était soluble dans la benzine, très peu dans l'alcool. La solution benzénique s'oxydait elle-même rapidement à l'air et je ne pus obtenir le corps à l'état cristallin.

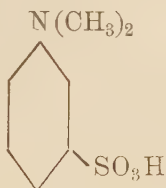
Cette leucobase s'oxydait en solution alcoolique par le chloranile en un colorant bleu qui teignait le coton mordancé au tanin en bleu légèrement violacé.

L'éther méthylique de l'acide diméthylmétamido-benzoïque condensé avec le tetraméthyldiamidobenzhydrol donne par conséquent une leucobase qui peut s'oxyder en un colorant basique. Le groupe COOCH_3 joue le même rôle dans la molécule qu'un groupe CH_3 ou OCH_3 . —

Condensation de l'acide diméthylmétaulfanilique avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol.

Le groupe Carboxyle substitué en ortho par rapport au Carbone fondamental dans un des noyaux benzéniques d'un dérivé du triphénylméthane triamidé, empêchant l'oxydation de ce dernier en colorant, il était intéressant d'étudier l'influence du groupe sulfo dans les mêmes conditions.

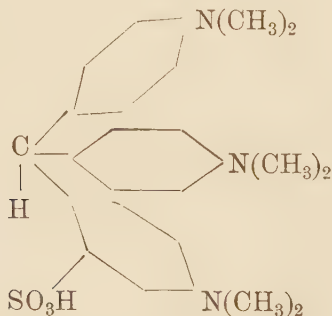
Je fis mes essais de condensation avec l'acide diméthylmétaulfanilique



préparé par sulfonation directe de la diméthylaniline. Pour la condensation je travaillai de nouveau de la même manière que pour les condensations précédentes :

11,1 g. de sel de sodium de l'acide diméthylsulfanilique et 13,5 g. de tétraméthyldiamidobenzhydrol furent dissous dans 32 cc. d'acide chlorhydrique concentré à 37,9 % H Cl et dilués avec 100 cc. d'eau. Cette solution fut chauffée pendant 6 heures au bain-marie puis précipitée par une solution concentrée d'acétate de sodium. Le produit de condensation se précipite à l'état de flocons blanc verdâtre qui, filtrés, se rassemblent en un goudron aussi verdâtre. Ce goudron est facilement soluble dans l'alcool froid. Cette solution laisse déposer à froid au bout de peu de temps des petits cristaux faiblement colorés. A chaud cette

précipitation est beaucoup plus rapide. Ce produit de condensation semble exister en deux modifications allotropiques. La modification cristalline est presque insoluble dans tous les dissolvants ordinaires et ne peut être purifiée par cristallisation. Elle est très facilement soluble dans les acides ainsi que dans une molécule de potasse caustique; un excès de potasse précipite le sel de sodium sous forme de flocons blancs. Chauffée sur une lame de platine elle se décompose sans fondre. Calcinée en présence d'un mélange de carbonate et de nitrate de potassium il se forme du sulfate de potasse. Le groupe sulfo n'a donc pas été éliminé pendant la condensation. Ce corps s'oxyde très rapidement à l'air en devenant bleu. Oxydé en suspension alcoolique il se transforme peu à peu en un colorant bleu violet qui entre en solution. La leucobase semble avoir la formule



et elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

0,1545 g. de substance donnèrent 12,1 cc. d'azote à 14° et 750 mm de pression barométrique.

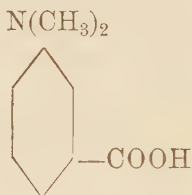
Calculé pour $C_{25}H_{31}N_3O_3S$:	trouvé :
N = 9,27 %	9,09 %

Le colorant formé par oxydation de cette leucobase ne put être obtenu à l'état cristallin; il teint le coton mordancé au tannin en bleu marine, et la laine en bain acide en bleu violacé. Comme on le voit le groupe sulfo introduit en ortho par rapport au carbone fondamental dans un des noyaux benzéniques d'un dérivé triphénylméthane triamidé n'empêche pas l'oxydation de ce dernier à l'état de colorant.

III.

Condensation de l'acide diméthylmétamido-benzoïque avec la formaldéhyde.

J'ai aussi étudié la condensation de l'acide diméthylmétamido-benzoïque



avec la formaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique dans l'intention de préparer le tétraméthyldiamido-diphénylméthane dicarboxylique, et de le transformer en hydrol et produit de condensation supérieur.

J'ai opéré pour cette condensation de la manière suivante :

12 g. d'acide diméthylmétamidobenzoïque furent dissous dans 75 cc. d'acide chlorhydrique concentré ; à cette solution furent ajoutés 3,5 g. de solution aqueuse de formaldéhyde d'une concentration de 40^o.₀. Le tout fut chauffé à l'ébullition au bain de sable avec réfrigérant à reflux pendant 48 heures. Ensuite la liqueur fut diluée avec de l'eau et rendue alcaline par de l'ammoniaque en évitant une élévation de

température. Il se forma immédiatement un précipité blanc cristallin, qui fut filtré, lavé à l'eau et séché sur des assiettes poreuses. Le poids du produit obtenu était de 7 g. Ce corps se laissa facilement purifier par cristallisation de l'alcool; de cette manière on l'obtient en grandes lamelles blanches fusibles à 122°. Il est facilement soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine, presque insoluble dans l'eau froide, un peu dans l'eau bouillante, de laquelle il cristallise en longues aiguilles blanches montrant le même point de fusion. Il est de même insoluble dans les alcalis, par contre très facilement soluble dans les acides. Par oxydation en solution acétique je ne pus obtenir aucun produit coloré indiquant une transformation en hydrol correspondant.

L'analyse donna les résultats suivants :

I. C 68,26 %	H 6,33 %
II. C 68,29 %	H 6,30 %
I. N 8,31 %	
II. N 8,36 %	

Le chlorhydrate donne avec du chlorure de platine un sel double qui se précipite en petites paillettes jaunes; ce sel donna à l'analyse :

I. Pt 24,36 %
II. Pt 24,55 %

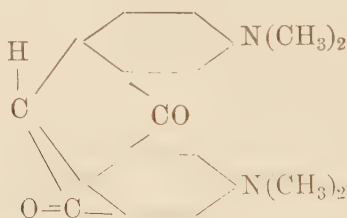
Une solution benzénique du produit de condensation libre précipité par l'acide chlorhydrique gazeux, donne un précipité blanc amorphe, qui est le chlorhydrate du produit de condensation.

Ce chlorhydrate donna à l'analyse :

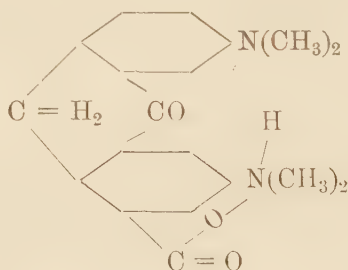
I. Cl 17,24 %
II. Cl 17,013 %

Le produit de condensation ne s'éthérifie pas avec l'iodure de méthyle en présence de potasse caustique et d'alcool méthylique, ce qui prouve l'absence de groupes carboxyliques ou phénoliques libres.

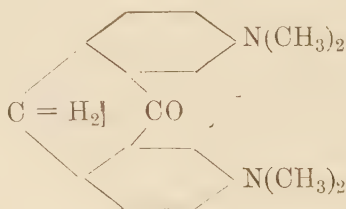
Ces résultats d'analyses ne concordent avec aucune formule probable. A la formule



correspondent les chiffres : C₁₉ H₁₈ N₂ O₂, C = 74,51 %, H = 5,89 %, N = 9,15 %. A la formule



correspondent les chiffres : C₁₉ H₂₀ N₂ O₃, C = 70,37 %, H = 6,17 %, N = 8,64 %. A la formule



correspondent les chiffres: $C_{18}H_{20}N_2O$, $C = 77,14\%$,
 $H = 7,14\%$, $N = 10,00\%$.

La formule de ce produit n'est par conséquent pas encore bien établie.



RÉCAPITULATION

Dans le cours de ce travail furent préparés les corps suivants :

- 1) L'orthobromeorthonitroparadiazoïmidotoluène 1. 2. 6. 4. P. F. 36°.
- 2) L'orthobromeorthodinitrosoparatoluène P. F. 141°.
- 3) L'orthonitroparabromediazoïmidobenzène P. F. 72°.
- 4) Le parabromeorthodinitrosobenzène P. F. 66°.
- 5) L'acide hexaméthyltriamidotriphénylméthanemono-orthocarboxylique P. F. 221°.
- 6) L'éther méthylique de l'acide hexaméthyltriamidotriphénylméthanemonoorthocarboxylique.
- 7) L'acide hexaméthyltriamidotriphénylméthanemono-sulfonique.
- 8) Produit de condensation de l'acide diméthylmetamidobenzoïque avec la formaldéhyde P. F. 122°.

